VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM **GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

REC'D 13 SEP 2005

WIPO

POT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE **PATENTIERBARKEIT**

(Kapitel II des Vertrags über die Internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054733/IB	WEITERES VORGE	HEN 8	lehe Formblatt PCT/IPEA/416		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmelded	datum (TagMonatUahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)		
PCT/EP2004/008011	17.07.2004		25.07.2003		
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F291/06, C08F251/00, C08F265/00, C08F283/06					
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.					
Bei diesem Bericht handelt es sich Internationalen vorläufigen Prüfun Artikel 36 übermittelt wird.	n um den internationaler g beauftragten Behörde	n vorläufigen Prüfungsb nach Artikel 35 erstellt	ericht, der von der mit der wurde und dem Anmelder gemäß		
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesa	mt 4 Blätter einschließlie	ch dieses Deckblatts.			
3. Außerdem liegen dem Bericht AN	•				
<u> </u>		•	itter; dabei handelt es sich um		
zugrunde liegen, und <i>k</i>	elbung, Ansprüchen und oder Blätter mit Berichtig 07 der Verwaltungsvorse	ungen, denen die Behö	geändert wurden und diesem Bericht rde zugestimmt hat (siehe Regel		
Gründen nach Auffass	itter ersetzen, die aber a sung der Behörde eine Ä dung in der ursprünglich	inderung enthalten, die	unkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen über den Offenbarungsgehalt der hinausgeht.		
b. (nur an das Internationale Datenträger(s) angeben) nur in computerlesbarer Fo 802 der Verwaltungsvorsc	, der <i>l</i> die ein Sequenzpro orm, wie Im Zusatzfeld b	tokoll und/oder die dazu	il der/des elektronischen igehörigen Tabellen enthält/enthalten, protokoll angegeben (siehe Abschnitt		
4. Dieser Bericht enthält Angaben z	u folgenden Punkten:				
☑ Feld Nr. I Grundlage des	Bescheids				
☐ Feld Nr. II Priorität					
☐ Feid Nr. III Keine Erstellun Anwendbarkeit	g eines Gutachtens über	Neuheit, erfinderische	Tätigkeit und gewerbliche		
☐ Feld Nr. IV Mangeinde Einl	neitlichkeit der Erfindung)	Ž		
Feld Nr. V Begründete Fes und der gewerb	ststellung nach Arikel 35 Jichen Anwendbarkeit; L	(2) hinsichtlich der Neul Interlagen und Erklärun	heit, der erfinderischen Tätigkeit gen zur Stützung dieser Feststellung		
☐ Feld Nr. VI Bestimmte ang	eführte Unterlagen				
☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mär	gel der internationalen /	Anmeldung			
☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Ben	nerkungen zur internatio	nalen Anmeldung	7		
Datum der Einreichung des Antrags		Datum der Fertigstellung	dieses Berichts		
20.05.2005		12.09.2005			
Name und Postanschrift der mit der Internat beauftragten Behörde	ionalen Prüfung	Bevollmächtigter Bediens	steterss Piles.		
Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d		Wirth, M			
Fax: +49 89 2399 - 4465		Tel. +49 89 2399-8595	Prome exito and		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008011

_	Feld Nr. I Grundlage des Beri	chts		
1.	Hinsichtlich der Sprache beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.			
	bei der es sich um die Sprac	Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, the der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:		
	Veröffentlichung der inter	(nach Regeln 12.3 und 23.1 b)) nationalen Anmeldung (nach Regel 12.4) Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)		
2.	Hinsichtlich der Bestandteile* der Internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf <i>(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht belgefügt):</i>			
	Beschreibung, Selten			
	1, 2, 4, 9-16, 18, 20, 21, 23-25	in der ursprünglich eingereichten Fassung		
	3, 5-8, 17, 19, 22	eingegangen am 21.05.2005 mit Schreiben vom 20.05.2005		
	Ansprüche, Nr.			
	1-16	eingegangen am 21.05.2005 mit Schreiben vom 20.05.2005		
	☐ einem Sequenzprotokoll und Sequenzprotokoll	d/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das		
3.	☐ Aufgrund der Änderungen si	ind folgende Unterlagen fortgefallen:		
	☐ Beschreibung: Seite			
	☐ Ansprüche: Nr.☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.			
	☐ Sequenzprotokoll (genau	ue Angaben):		
	☐ etwaige zum Sequenzpro	otokoll gehörende Tabellen <i>(genaue Angaben)</i> :		
4. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigefügten und nachstehen aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgef (Regel 70.2 c)).				
	☐ Beschreibung: Seite			
	☐ Ansprüche: Nr.☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.			
	☐ Sequenzprotokoll (genau	ue Angaben):		
		otokoll gehörende Tabellen <i>(genaue Angaben)</i> :		
	* Wenn Punkt 4 zutrifft "ersetzt" versehen werde	, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung en.		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008011

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-16

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 1-16

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-16

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

slehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US-A-4 380 600 (HOSODA YOSHIKAZU ET AL) 19. April 1983 (1983-04-19)

D2: WO 93/21244 A (RAISION TEHTAAT OY AB; HAMUNEN ANTTI (FI); ANTTILA MIKA (FI); NURMI K) 28. Oktober 1993 (1993-10-28)

D3: US-A-5 227 446 (HARTMANN HEINRICH ET AL) 13. Juli 1993 (1993-07-13)

Das Dokument D1 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen. Es offenbart eine wässrige Dispersion, erhalten durch radikalische Polymerisation von anionischen Monomeren in Gegenwart eines oder mehrerer Stabilisatoren. In Beispielen 2, 15, 17 werden PEG und wasserlösliche Stärke verwendet.

Keines der Polymeren der Gruppe a) des gegewärtigen Anspruchs 1 wird in D1 erwähnt.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich daher von D1 dadurch, daß das Stabilisatorsystem unterschiedlich ist.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß ein alternatives Stabilisatorsystems für wässrige Dispersionen aus wasserlöslischen Polymerisaten ethylenisch ungesättigter anionischer Monomeren angeboten wird.

Die in Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung für diese Aufgabe vorgeschlagene Lösung beruht auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT), da die Kombination von Polymeren der Grupen a) und b) aus den zitierten Dokumenten nicht naheliegend ist. Insbesondere werden die Polymere der Gruppe a) als Stabilisatoren nicht offenbart.

Die Ansprüche 2-16 erfüllen ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.



15

35

)



BASE AG GUX/D COOS

+49 621 6021925

()<u>()</u>

PF 54733

2

destens eines Stabilisators, wenn man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

(a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole,
Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure,

und mindestens eines wasserlöslichen Polymeren ausgewählt aus

(b) hydrolyslerte Copolymerisate aus Vinylalkylethem und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammonlumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin

als Stabilisator durchführt.

Als anionische Monomere kommen beisplelsweise monoethylenisch ungesättigte C₃-bis C₅-Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, Vlnylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Zu den bevorzugt eingesetzten anionischen Monomeren gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure. Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von Polymerisaten auf Basis von Acrylsäure. Die anionischen Monomeren können entweder allein zu Homopolymerisaten oder auch in Mischung untereinander zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Beispiele hierfür sind die Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Methacrylsäure und/oder Maleinsäure.

Die Polymerisation der anionischen Monomeren kann jedoch auch in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchführt. Diese Monomeren können nichtionisch sein oder aber eine kationische Ladung tragen. Beispiele für solche Comonomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Dialkylami-



25

30

35

40





BASE AG GVX/D C006

+49 621 6021925

5.12

PF 54733

ŧ

risation üblichen Mengen eingesetzt. Bevorzugt werden Azostarter als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Man kann die Polymerisation jedoch auch mit Hilfe ernergiereicher Strahlen wie Eisktronenstrahlen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht initileren.

Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren haben eine Polymerkonzentration von belspielsweise 1 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50, bevorzugt 10 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%. Sie enthalten erfindungsgemäß mindestens zwei unterschledliche Gruppen der obengenannten Polymeren (a) und (b) zur Stabilisierung der bei der Polymerisation entstehenden anionischen Polymeren. Die Menge an Stabilisatoren (a) und (b) in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 1 bis 30, vorzugsweise 4 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%. Die wässrigen Dispersionen haben beispielsweise bei einem pH-Wert von 4,5 Viskositäten in dem Bereich von 200 bis 20 000 mPas, vorzugsweise 200 bis 12 000 mPas, bevorzugt 200 bis 6 000 mPas (gemessen in-einem-Brookfield-Viskosimeter-bel-20°C, Spindel 6, 100 UpM).

Unvernetzte anionische Polymerisate der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen haben in der Regel Molekulargewichte im Bereich von 10 000 bis 16 000 000 g/mol, bevorzugt 50 000 bis 10 000 000 g/mol, gemessen mit GPC (Gel Permeation Chromatography, gemessen gegen eine Polyacrylsäure-Standard) und FFF (Field Flow Fractionation). Für vernetzte anionische Polymerisate ist das Molekulargewicht auf diese Weise nicht bestimmbar. Das Molekulargweicht ist dabei abhängig von der eingesetzten Menge des Vernetzers bzw. des Verzweigungsgrades der Polymerisate und kann demzufolge auch außerhalb der genannten Bereiche für unvernetzte Polymerisate liegen.

Als Stabilisator der Gruppe (a) kommen bevorzugt wasserlösliche Pfropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseltig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole und/oder Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure in Betracht. Polyalkylenglykole werden beispielsweise in der WO-A-03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Auf 100 Gewichtsteile der Pfropfgrundlage pfropfit man beispielsweise 10 bis 1000, vorzugsweise 30 bis 300 Gewichtsteile Vinylacetat. Bevorzugt setzt man als Pfopfgrundlage Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht M_N von 1000 bis 100 000 ein.

Bevorzugt in Betracht kommende Stabilisatoren der Gruppe (a) sind außerdem Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure. Solche Verbindungen sind beispielsweise als Dispergiermittel für Zement bekannt. Sie werden hergestellt, indem



1)



04763311

+49 621 6021925

lø:26 Basfag GvX/D C006

PF 54733

6

man zunächst Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an beispielsweise C₁- bis C₁₈-Alkohole mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert und diese Ester dann mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert. Die üblicherweise eingesetzten Copolymerisate enthalten beispielsweise 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten von Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und 95 bis 40, vorzugsweise 90 bis 65 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten an (Meth)Acrylsäure. Sie haben meistens Molmassen Mw von 2000 bis 50 000, vorzugsweise 5000 bis 20 000. Diese Copolymerisate können in Form der freien Säuregruppen oder auch in vollständig oder teilweise neutralisierter Form bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen eingesetzt werden. Die Carboxylgruppen der Copolymerisate werden vorzugsweise mit Natronlauge oder Ammoniak neutralisiert.

Als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) verwendet man vorzugswelse hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammonlumbasen neutralisierten Salze. Die Alkylgruppe der Vinylalkylether kann beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Copolymerisate sind erhältlich durch Copolymerisieren von Vinylalkylethem mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Hydrolyse der Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen und gegebenenfalls partielle oder vollständige Neutralisation der Carboxylgruppen. Besonders bevorzugte wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.





+49 621 6021925

(0476331.1

PF 54733

7

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind wasserlösliche Stärken aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin. Beispiele für kationisch modifizierte Kartoffelstärken sind die Handelsprodukte Amylofax 15 und Perlbond 970. Eine geeignete anionisch modifizierte Kartoffelstärke ist Perfectamyl A 4692. Hier besteht die Modifizierung im Wesentlichen in einer Carboxylierung von Kartoffelstärke. C*Pur 1906 ist ein Beispiel für eine enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke und Maltodextrin-G-01915-für-eine hydrolytisch-abgebaute-Kartoffelstärke. Von den genannten Stärken wird vorzugsweise Maltodextrin eingesetzt.

10

15.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen enthalten die Polymeren der Gruppe (b) beispielsweise in Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%. Das Verhältnis der wasserlöslichen Polymeren der Gruppe (a) zu Polymeren der Gruppe (b) beträgt in den erfindungsgemäßen Dispersionen beispielsweise 1:5 bis 5:1 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1:2 bis 2:1.

Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymerisate enthalten vorzugsweise als Stabilisator eine Kombination aus

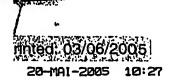
- 20 (a) mindestens einem Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts M_N von 1000 bis 100 000 und
- (b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Malein säureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man folgende Kombination aus wasserlöslichen Polymeren:

30

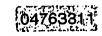
'n

- (a) Copolymerisate aus Alkylpolyalkylengiykolmethacrylaten und Methacrylsäure und
- 35 (b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.





+49 621 6021925



PF 84733

Gegenstand der Erfindung ist außerdem auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten
anlonischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylengly kolen; ein- oder-beidseltig-mit-Alkyl-, Carbexyl- oder-Aminogruppen-endgruppen verschlossene Polyethylenglykole,

Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure,

und

10

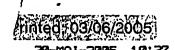
20

;)

*(*1)

(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in 15 _____ Eorm der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkallmetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin

als Stabilisator bei pH-Werten in dem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 5 durchführt.





BASE AG GVX/D C006

+49 621 6021925

PF 54733

17

Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Angaben in % Gewichtsprozent.

5	Beispiele
	Die in den Beispielen erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen Polymeren hat ten folgende Zusammensetzung:
0	Stabilisator 1: Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol des Molekular gewichts M _N 6000, Polymerkonzentration 20%
}5∙	Stabilisator 2: Hydrolyslertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäure i Form der freien Carboxylgruppen, Polymerkonzentration 35%
	Stabilisator 3: Copolymerisat aus Methylpolyethylenglykolmethacrylat und Methacry säure der Molmasse Mw 1500, Polymerkonzentration 40%
20	Stabilisator 8: Maltodextrln (C-PUR01910, 100%ig)
	In den Beispielen wurden folgende Polymerisationsinitiatoren verwendet:
25	Azostarter VA-044: 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid Azostarter V-70: 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) Azostarter V-65: 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)







20-MAI-2005 10:27

BASF AG GUX/D C005

+49 621 6021925

5.17

PF 54733

19

Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 60 µm.

Beispiel 5

5

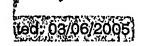
Beisplel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass men in der Polymerisationsapparatur eine Mischung aus

45.0 g Stabilisator 3

51,4 g Stabilisator 2 und

73,6 g vollständig entsalztes Wasser vorlegte. Man erhielt eine wässrige Emulsion mit einer Vikosität von 3650 mPas.
 Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdisperalon betrug 3 bis 10μm.

J.,







20-MAI-2005

10

BRSF AG GUX/D C006

+49 621 6021925

22

Beispiel 12

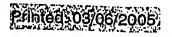
PF 54733

In einem 2 I fassenden Vierhalskoben, der mit einem Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff 5 257,0 g Stabilisator 1,

449,0 g Stabilisator 2 und

102,5 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM 10 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 10 Minuten 60 g Acrylsäure, erwärmte die Reaktlonsmischung auf 60°C, fügte innerhalb von 3,5 Stunden eine Lösung aus 90 g Acrylsäure



0-11H145002 10:52

5

20

25

30

35





+49 621 6021925

047633

. 26

Patentansprüche

PF 54733

- 1. Wässige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren erhältlich durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen
- (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen
 endgruppenverschlossene Polyethylenglykole und/oder
 Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und
 Methacrylsäure
- und mindestens eines wasserlöslichen Polymeren ausgewählt aus
 - (b) hydrolyslerte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin

als Stabilisator durchführt.

- Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (a) Polyalkylenglykole mit Molmassen Mn von 100 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen Mn von 100 bis 100 000 einsetzt.
- 3. Wäßrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethem und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder Maltodextrin einsetzt.
- Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) hydrolysierte
 Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der frei-





BASF AG GVX/D COOS

+49 621 6021925



PF 84733

27

en Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalllauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.

- 5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn zeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere
 - (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts Mn von 1000 bis 100 000 -------

10 und

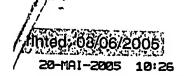
15

35

- (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.
- 6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere
- 20 (a) Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure

und

- (b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.
- 7. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Monomere monoethylenisch ungesättigte C₂-bis C₅-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetali- oder Ammoniumsalze einsetzt.
 - 8. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymensation der anionischen Monomeren in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchführt.



15

20

35

PF 84733



BASE AG GYX/D COOK

+49 621 6021925

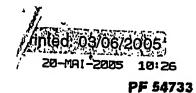


28

- 9. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart mindestens eines Monomeren aus der Gruppe Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, Methacrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl (meth) acrylaten, Dialkylaminopropyl (meth) acrylaten acrylat
- 10. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn zeichnet, dass man bei der radikalischen Polymerisation Acrylsäure in Abwesenheit von anderen Monomeren einsetzt.
 - 11. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt-wird.
 - 12. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzer Triallylamin, Pentaerythrittriallether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenhamstoff, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen, ethoxylierte Trimethylolpropantriacrylate, ethoxylierte Trimethylolpropantrimethäcrylate, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat und/oder Triallylmethylammoniumchlorid einsetzt.
- 13. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anlonischen Monomeren durch radkalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen
- (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure,

und mindestens eines wasserlöslichen Polymeren ausgewählt aus

(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid In Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit





+49 621 6021925



29

Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder Maltodextrin

als Stabilisator bel pH-Werten in dem Bereich von 1 bis 13 durchführt.

- 14. Verwendung der wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 12 als Verdickungsmittel für wässrige Systeme.
- Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die w\u00e4ssrige
 Dispersion einem zu verdickenden System im gesamten pH-Wertbereich zugesetzt werden kann.
- Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrigen Dispersionen als Zusatz zu Papierstreichmassen, als Verdickungsmittel für tel für Pigmentdruckpasten und für wässrige Farben, als Verdickungsmittel für Kosmetikformulierungen und für die Oberflächenbehandlung von Leder einsetzt.